

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 B32B 27/18, 27/32	A1	(11) 国際公開番号 WO99/33657
		(43) 国際公開日 1999年7月8日(08.07.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05956	(74) 代理人 弁理士 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル Tokyo, (JP)
(22) 国際出願日 1998年12月25日(25.12.98)	
(30) 優先権データ 特願平9/368247 1997年12月29日(29.12.97) JP	(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)[JP/JP] 〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号 Tokyo, (JP)	添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 上山隆久(UEYAMA, Takahisa)[JP/JP] 飛田寿徳(TOBITA, Hisanori)[JP/JP] 〒311-3436 茨城県新治郡玉里村上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社 樹脂加工技術センター内 Ibaraki, (JP) 伊藤忠良(ITOH, Tadayoshi)[JP/JP] 〒315-0054 茨城県新治郡千代田町稻吉4-7-27 Ibaraki, (JP)	

(54)Title: LAMINATED PACKAGING MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称 積層包装材料及びその製造方法

(57) Abstract

A laminated packaging material composed of at least three layers which each is made of a polymeric material and comprise a surface layer, one or more interlayers adjacent to the surface layer, and another surface layer, characterized in that the interlayer adjacent to each surface layer contains a lubricant, that at least one of the interlayers has gas-barrier properties, and that the total lubricant amount in both surface layers is less than that in the interlayer(s) adjacent thereto. In producing the packaging material, lubricant adhesion to the die lips is reduced. The packaging material is excellent in transparency and gloss.

(57)要約

表面層、表面層に隣接する中間層、および他の表面層の少なくとも3層の高分子材料からなる積層包装材料において、表面層に隣接する中間層に滑剤を含み、中間層の少なくとも一つはガスバリヤ性を有する層であり、両表面層の滑剤の総添加量が、それに隣接する中間層の滑剤の総添加量より少ないことを特徴とし、製造時にはダイリップへの滑剤の付着が低減され、優れた透明性及び光沢を有する積層包装材料。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジラント
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルガリア・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴー	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジエール	YU ユーゴースラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC ベントルシア	SE スウェーデン	

明 紹 書

積層包装材料及びその製造方法

技術の分野

本発明は、積層包装材料に関し、更に詳しくは、表面層、それに隣接する中間層、および他の表面層の少なくとも3層の高分子材料からなり、透明性、光沢、滑り性、押出加工性にも優れた積層包装材料およびその製造方法に関する。本発明の積層包装材料は食品などの包装用フィルムとして好適である。

背景技術

フィルム、シートなどを包装機械に掛ける場合、滑り性は重要な性能の一つである。従来、製造装置、製袋機や包装機械などの機械適性、作業性、即ち、フィルム、シート同士、およびフィルムあるいはシートと装置や機械との滑り性を改良するために、それらの表面にデンプンなどのパウダーを散布する方法が行われている。また、他の方法として、それらの表面層に脂肪酸アミドなどの有機系の滑剤やシリカなどの無機系の滑剤を練込むことがよく行われている。

これらの方法には、それぞれフィルムの性能上や製造上の問題がある。具体的には、フィルム上にパウダーを大量に散布した後にロール状に巻き付けた場合、パウダーによりフィルム表面層に凹凸ができ、透明性、光沢が低下する。また、同一ロール内でも巻き芯部と表層部での透明性、光沢に差が生じる。そのため当業者にはパウダー量を少なくすることが熱望されている。

有機系、無機系の滑剤を表面層に練込む場合、長時間の製造中にダイリップ部に有機系、無機系の滑剤が付着し、この付着物によりフィルム、シートの表面層に傷を付け、透明性、光沢を悪化させる。それを防ぐために一定時間毎にリップ部を掃除、即ち製造を一時停止しなければならず、押出加工性が低下する。また、有機ガラスや長石などに代表される無機系の滑剤を表面層に練込む場合、無機系

の滑剤の凹凸が表面に出るため、フィルムの透明性、光沢を悪化させ易い。

発明の開示

本発明の目的は、優れた透明性、光沢、製造性を維持しつつ、フィルム表面層の滑り性、押出加工性に優れた積層包装材料およびその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために銳意研究した結果、積層包装材料を製造する際に、表面層の滑剤の添加量をそれに隣接する中間層の滑剤の添加量よりも少なくすることにより、押出中のダイリップへの滑剤の付着が減少すること、さらに滑剤が経時的に表面層にブリードアウトすることにより、滑り性が付与されるので、散布していたデンプンなどのパウダーの量を減じることができるを見出した。その結果、透明性、光沢、製造性を維持しつつ、フィルム表面層の滑り性、押出加工性を改善できることを確認した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

すなわち本発明の第1は、表面層、表面層に隣接する中間層、および他の表面層の少なくとも3層の高分子材料からなる積層包装材料において、表面層に隣接する中間層に滑剤を含み、中間層の少なくとも一つはガスバリヤ性を有する層であり、両表面層の滑剤の総添加量が、それに隣接する中間層の滑剤の総添加量より少ないことを特徴とする積層包装材料を提供する。

また本発明の第2は、表面層、表面層に隣接する中間層、および他の表面層の少なくとも3層の高分子材料からなる積層包装材料において、表面層に隣接する中間層に滑剤を含み、少なくとも一つの表面層がメタロセン触媒系ポリエチレンからなる層であることを特徴とする積層包装材料を提供する。さらに、本発明の第3は、表面層、表面層に隣接する中間層、およびガスバリヤ性を有する中間層、ならびに他の表面層の少なくとも4層の高分子材料からなる積層包装材料の製造方法において、表面層に隣接する中間層に滑剤を含み、両表面層に滑剤を添加し

ないか、あるいは両表面層の滑剤の総添加量を、該両表面層に隣接する中間層の滑剤の総添加量より少なく設定することを特徴とする積層包装材料の製造方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、表面層、それに隣接する滑剤を含む中間層、他の表面層の少なくとも3層からなる積層包装材料である。

本発明で云う積層包装材料とは、高分子材料、とりわけ熱可塑性樹脂からなる多層フィルム、シートを主体とする包装用材料で、それ自体の単独使用、それぞれの表面層同士を貼り合わせて使用、他のフィルムまたはシートあるいは紙材料との貼り合わせ使用、およびそれらをバッグやパウチなどへ袋加工して使用、あるいは、それをトレー等の容器に貼り合わせて容器のガスバリヤ性や水蒸気バリヤ性を向上させて使用するための積層包装材料を意味する。

表面層とは、本発明の積層包装材料の両表面を形成するそれぞれ最も外側の層を云う。両表面層は互いに同種の樹脂であってもよいし、異なる樹脂からなっていてもよい。表面層の一つは、該表面層同士を貼り合わせて袋状に加工する場合はシール層となる。また、本発明の積層包装材料を封筒型に貼り合わせて使用する場合は、一つの表面層と他の表面層が重ね合わされてシールされ使用される。

表面層に隣接し、かつ滑剤を含む中間層とは、接着層を介し、または接着層を介することなく表面層に接した中間層を云う。また、中間層は複数の層からなっていてもよい。

中間層が複層の層からなっている場合は、表面層に隣接する中間層が少なくとも滑剤を含んでいる。中間層は表面層の延伸配向性を得るために用いることがあり、従って、表面層と中間層に用いられる樹脂は、それぞれ異なるのが普通である。本発明の第1の発明では、その中間層には、易延伸配向性を付与する層、および少なくとも一つのガスバリヤ性を有する層が必要であり、低温強度や耐熱性に優れる樹脂層、層全体を補強するための樹脂層等の層を必要に応じ同時に配す

ることができる。

また、本発明の第2の発明では、その中間層には、前述の層を、単独または組み合わせて配することができる。各層間の接着力が充分でない場合は必要に応じて、接着層を設けることができる。

本発明で用いる滑剤は、プラスチックの成形品にとって非常に重要な添加剤の一つである。実際に、フィルムと製袋機や包装機械などの機械表面との境界摩擦を小さくするために用いられる滑剤は、炭化水素系滑剤、脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド系滑剤、エステル系滑剤、金属石鹼類などの滑剤が挙げられる。

具体的には、炭化水素系滑剤には流動パラフィン、天然パラフィン、ポリエチレンワックス、マイクロワックスなどが挙げられる。

脂肪酸系滑剤としては、ステアリン酸、ラウリン酸などが挙げられる。脂肪酸アミド系滑剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、ベヘン酸アミド、エルカ酸アミド、アラキジン酸アミド、オレイン酸アミド、エルシン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミドなどが挙げられる。

エステル系滑剤としては、ブチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート、ステアリン酸モノグリセライドなどが挙げられる。

金属石鹼としては、炭素数12～30の脂肪酸から誘導されるものであり、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムが代表的に挙げられる。

これらの滑剤の中では、脂肪酸アミド系滑剤、金属石鹼類がポリオレフィン樹脂との相溶性が優れるという点から好ましく用いられる。

また、滑剤と一緒に帶電防止剤を用いてもよい。帶電防止剤は静電気障害を抑える目的でその必要に応じて添加されるものである。静電気障害としてはスパークによる人体への障害や製品がロールなどに粘着して製袋などの機械適性を低下させることや製品同士の粘着により製品を一枚ずつ取り出す時の作業性の低下な

どが挙げられる。帯電防止剤としては、界面活性剤が好ましく用いられる。界面活性剤としては、アニオン活性剤、カチオン活性剤、非イオン活性剤、両性活性剤およびそれらの混合物を使用することができる。帯電防止剤は添加すべき層の樹脂に対して0.05～2重量%、さらには0.1～1重量%添加することが好ましい。

表面層に隣接する中間層への滑剤の添加量は、該中間層として配置される樹脂の種類や表面層と該中間層の厚み比率によって異なるが、好ましくは0.05重量%～5重量%、さらには0.1重量%～2重量%の範囲である。滑剤の添加量が少ない場合、これらの滑剤はマスターバッチの形で加えられる。例えば、該中間層に2重量%の滑剤を添加する場合は、予め滑剤濃度20重量%のマスターバッチを調製し、それを該中間層として配置される樹脂に対して10重量%加え混合すればよい。

また、両表面層を構成する樹脂への滑剤の総添加量は、それに隣接する中間層を構成する樹脂への滑剤の総添加量より少なくなければならない。

本発明の積層包装材料を製造する際、好ましくは、該中間層に隣接した表面層を構成する樹脂に、滑剤の添加をしないとき、押出時のダイリップへの滑剤の付着をなくすることができる。この場合、製品の積層包装材料の表面層には、それに隣接した中間層から滑剤がブリードし表面層の滑性は維持できる。滑剤の該中間層から表面層への移行は、該中間層、表面層を構成する樹脂、それぞれの厚さ、あるいは夏場の室温（およそ25℃）、冬場の室温（およそ15℃）などの気温に左右されるが、通常、製造7～14日後には表面層へ移行が認められ、良好な滑り性が得られる。

本発明の積層包装材料に用いる高分子材料としては、シングルサイト触媒、所謂、メタロセン触媒（以下「SSC」と略記）を用いて重合されたポリオレフィン、例えば、直鎖状高密度ポリエチレン（以下「SSC-LHDPE」と略記）、

直鎖状中密度ポリエチレン（以下「SSC-LMDPE」と略記）、直鎖状低密度ポリエチレン（以下「SSC-LLDPE」と略記）、直鎖状超低密度ポリエチレン（以下「SSC-VLDPE」と略記）、従来のエチレン・ α オレフィン共重合体（LHDPE、LMDPE、LLDPE、VLDPEなど）、エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン・メタクリル酸共重合体（EMAA）、エチレン・メタクリル酸・不飽和脂肪族カルボン酸共重合体、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン（LDPE）、アイオノマー樹脂（IO）、エチレン・アクリル酸共重合体（EAA）、エチレン・アクリル酸メチル共重合体（EMA）、エチレン・アクリル酸エチル共重合体（EEA）、変性ポリオレフィン系樹脂（例えば、オレフィン類の単独または共重合体などとマレイン酸やフマル酸などの不飽和カルボン酸や酸無水物やエステルもしくは金属塩などとの反応物など）、耐熱性を要求される場合にはポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、脂肪族ナイロン、芳香族ナイロン系樹脂等の熱可塑性樹脂から選ばれたものが使用できる。

これらの中では、SSC-LLDPE、SSC-VLDPE、LLDPE、VLDPE、EVA、EMAA、エチレン・メタクリル酸・不飽和脂肪族カルボン酸共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、アイオノマー樹脂などが、シール層を含む表面層に用いられることが多い。特に、SSC系ポリオレフィンの中では有効なものに拘束幾何触媒を用いて得られるエチレン・ α オレフィン共重合体がある。これは、ダウ・ケミカル社（Dow Chemical Company）が開発したシングルサイト触媒、所謂、メタロセン触媒の一種である。拘束幾何触媒を用いて得られるエチレン・ α オレフィン共重合体は、1000炭素数当たりの長鎖分岐（Long Chain Branching）の数が、約0.01～約3、好ましくは約0.01～約1、より好ましくは約0.05～約1の実質的に線状のポリエチレン系樹脂である。該エチレン・ α オレフィン共重合体は、分子構造中に約6炭素数以上の鎖状の長鎖分岐が選択的に導入されているため、

ポリマーに優れた物性と良好な成形加工性が付与される。ダウ・ケミカル社からTMアフィニティー、TMエリートという名称で販売されている。

本発明の積層フィルムにおいて、少なくとも一つの表面層がメタロセン触媒系ポリエチレンのとき、それに隣接する中間層（この中間層が複数の層の場合、前記と同様に表面層に接している層を意味する）に滑剤が含まれていると本発明の特徴が効果的に得られる。メタロセン触媒系ポリエチレンは、従来の触媒系ポリエチレンに較べて低分子量の所謂オリゴマー成分が少ないので、それから成形されたフィルムはベタツキが少なく滑り性に優れることが分かっている。このフィルムを表面層として配置する場合は、積層フィルムの該表面層となるメタロセン触媒系ポリエチレンに滑剤を添加せずに、隣接する中間層に滑剤を添加すれば、フィルムの透明性、光沢を維持しながら、フィルムの滑り性、押出加工性にも優れた積層包装材料が得られる。

拘束幾何触媒を用いて得られる線状のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、分子内に長鎖分岐を有し、他のメタロセン触媒を用いて得られるポリエチレン系樹脂（例えば、エクソン（EXXON）社のエクザクト（EXACT））に比べ、広い加工範囲（剪断速度範囲）でメルトフラクチャーが出にくい。このエチレン・ α -オレフィン共重合体は、溶融粘度の剪断速度依存性が大きく、高剪断速度下で、溶融粘度低下（shear sensitivity）が大きく、かつ、他の従来のメタロセン触媒を用いて得られるポリエチレン系樹脂に比べ、押出機のモーターのロードがあまり上昇せず、樹脂背圧が小さい等の特徴がある。このエチレン・ α -オレフィン共重合体は、メルトストレングスが大きく、製膜時のバブルプロセスでのバブルの安定性の点でも優れている。メタロセン触媒ポリオレフィンは重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）（多分散度）が通常3未満、好ましくは1.5～2.8、より好ましくは1.9～2.2である。

シール層以外の表面層の例としては、イソフタール酸をコモノマーとして含有したもので、IV値が0.7～0.8程度の共重合ポリエステル樹脂（C o - P E T）が挙げられる。

中間層として好ましい樹脂には、分子中に酸素原子を含む少なくとも1種の单量体とエチレンとの共重合体、具体的には、EVA、炭素数1～4のエチレン・アルキルアクリレート（EMA、EEAなど）、エチレン・メタクリル酸共重合体（EMMA）、エチレン・メタクリル酸・不飽和脂肪族カルボン酸共重合体、EMAA、アイオノマー樹脂（IO）等が挙げられる。特に、EVA、炭素数1～4のエチレン・アルキルアクリレート、および密度0.900 g/cm³未満のメタロセン触媒系ポリエチレン等が、滑剤の少ない添加量で良好な滑り性が得られ、さらに熱収縮フィルムを得るための延伸配向性の点で好ましい。

また、中間層の中で、ガスバリヤ性を有する層を構成する樹脂としては、酸素ガスバリヤ層として使用されるもので、積層包装材料の酸素ガス透過度が150 cm³/m²・24時間（30℃、80%相対湿度）以下になるように配置されることが好ましく、公知のEVOH；ポリメタキシリレンアジパミド（以下「ナイロンMXD6」と略記）などの芳香族ジアミンを有する芳香族ポリアミド；イソフタル酸、テレフタル酸およびヘキサメチレンジアミンの共重合体であるポリヘキサメチレンイソフタラミド/テレフタラミド（以下「ナイロン6I/6T」と略記）などの芳香族カルボン酸を有する芳香族ポリアミド；塩化ビニリデン系共重合体（PVDC）；アクリロニトリル系共重合体（以下「PAN」と略記）などを例示することができる。これらのガスバリヤ性樹脂の中では、PVDCが酸素ガスバリヤ性の湿度依存性の少ない点で、またEVOHおよびナイロンMXD6が共押出し加工性の点で好適である。PVDCを例にとると、PVDC樹脂層に滑剤を添加するとガスバリヤ性が低下する傾向にある。滑剤は前出の理由から表面層への添加を少なくすることが望まれ、本発明の如く表面に隣接する中間層に添加することが好ましい。本発明の好ましい第1の発明の包装材料において、ガスバリヤ性樹脂層は、該隣接する中間層以外の中間層として配設することにより、

該中間層からガスバリヤ性樹脂層への一部の滑剤のプリードアウトが起こっても、滑剤を直接ガスバリヤ性樹脂層に添加する場合に較べ、ガスバリヤ性の低下への影響を最低限度にとどめつつ、本発明の前記効果を達成することができる。

更に必要に応じて、低温強度や耐熱性を要求される場合には、中間層として、低温強度や耐熱性に優れる材料を適宜配することができる。その例として、ポリアミド (PA) 層を挙げることができる。PAとしては、ナイロン-6 (ポリカラミド)、ナイロン-66 (ポリヘキサメチレンアジパミド)、ナイロン-610 (ポリヘキサメチレンセバカミド)、ナイロン-12 (ラウリルラクタムの開環重合体)、ナイロン-6/66 (ϵ -カプロラクタムとヘキサメチレンアジパミドの共重合体)、ナイロン-6/610 (ϵ -カプロラクタムとヘキサメチレンセバカミドの共重合体)、ナイロン-6/12 (ϵ -カプロラクタムとラウリルラクタムの共重合体)、ナイロン-6/66/610 (ϵ -カプロラクタム、ヘキサメチレンアジパミドおよびヘキサメチレンセバカミドの共重合体)、ナイロン-6/66/12 (ϵ -カプロラクタム、ヘキサメチレンアジパミドおよびラウリルラクタムの共重合体) などの脂肪族ポリアミドを例示することができる。これらの中では、ナイロン-6/66 やナイロン-6/12 が成形加工性の点で好ましい。上記 PA は、単独あるいは 2 種以上混合して用いることができる。また、これらの脂肪族ポリアミドを主体とし、芳香族ポリアミドのブレンド物がある。また、ポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、COPETなどを用いることができる。

本発明の積層包装材料には、表面の滑り性を補助する目的で、必要に応じて、表面層にパウダーを散布してもよい。散布するパウダーの一例として、デンプン整粒パウダーが挙げられる。パウダーの散布量としては、90 mg/m² 以下とすることが、積層包装材料の透明性の維持という観点から好ましい。

本発明の積層包装材料の代表的な層構成としては、例えば以下のようなものを

例示することができる。以下、ポリオレフィンを「PO」と略記する。

(1) PO樹脂層(表面層)／PO樹脂層(中間層)／接着層／ガスバリヤ性樹脂層(中間層)／接着層／PO樹脂層(表面層)

(2) PO樹脂層(表面層)／PO樹脂層(中間層)／接着層／ガスバリヤ性樹脂層(中間層)／接着層／PO樹脂層(中間層)／PO樹脂層(表面層)

(3) SSC-PO樹脂層(表面層)／PO樹脂層(中間層)／SSC-PO樹脂層(表面層)

(4) SSC-PO樹脂層(表面層)／PO樹脂層(中間層)／接着層(表面層)
：紙層(基材)ヘラミネーションする

(5) SSC-PO樹脂層(表面層)／PO樹脂層(中間層)／接着層／蒸着層
(表面層)：紙層(基材)ヘラミネーションする

上記の構成の中で、特に好みいものとして、下記の層構成を例示することができる。

(6) SSC-VLDPE層／EMAA層／接着層／PVDC層／接着層／EVA層／SSC-VLDPE層

(7) SSC-VLDPE層／EMAA層／接着層／PVDC層／接着層／EMAA層／SSC-VLDPE層

(8) VLDPE層／EMAA層／接着層／PVDC層／接着層／EMAA層／VLDPE層

(9) SSC-VLDPE層／EVA層／接着層／PVDC層／接着層／EVA層／アイオノマー層

(10) SSC-VLDPE層／EMAA層／接着層／PVDC層／接着層／EVA層／アイオノマー層

これらの層構成においては、少なくとも表面層に隣接するいずれかの中間層に、前記の滑剤を添加することができる。また、表面層には、滑剤が中間層より少量添加してもよいが、添加しない方がよい。

上記の接着層は、層間接着力が充分でない場合などに必要に応じて設けることができ、層構成に応じて公知のものを使用することができる。接着層樹脂として、EVA、EEA、EAA、酸変性VLDPE、酸変性LLDPE、他公知の酸変性ポリオレフィン等が使用できる。好適なものとしては、マレイン酸など、またはこれらの無水物などで変性されたオレフィン系樹脂；アイオノマー樹脂；EV A；EEAなどを例示できる。EVAやEEAなどを接着層などに使用する場合には、その厚みを厚くして中間層と兼ねてもよい。

本発明の積層包装材料において、そのフィルム、シートの厚さは5～300μmの範囲、好ましくは10～150μmの範囲、より好ましくは20～120μmの範囲である。厚さが5μm未満では、充分な機械的特性が得られず、また、300μmを越えると透明性が低下し易い。熱収縮性フィルムは配向され、フィルムに腰（剛性）があるので、より少ない滑剤の添加量で滑り性が得られ、透明性、光沢を阻害し難い。

フィルム、シート中で、表面層に隣接し、滑剤あるいは滑剤および帯電防止剤を添加する中間層の厚みは、該表面層より厚いことが好ましい。該中間層の厚さと該表面層の厚さとの比（中間層の厚さ/表面層の厚さ）が10倍を超えると多量に滑剤を添加することになり、経済的でなく、透明性が低下の方向となり、また、積層ダイ内での滞留による外観不良（いわゆる、縦筋発生）となり易い。逆に、1倍未満になると、充分なブリードアウトが起こらず、或いはブリードアウトしても滑り性の改善にはかなり長期の保管となり工業的ではない。また、帯電防止剤の場合は実質的に効果が乏しい。

本発明ではいずれかの中間層にガスバリヤ性を有する層を配設する場合、その厚さは、例えば1～100μmの範囲、好ましくは3～50μmの範囲である。ガスバリヤ性樹脂層の厚さが1μm未満では酸素ガスバリヤ性に劣り、また、100μmを越えるとフィルム、シートなどの押出加工性が難しくなる。接着層の

厚みは、0.5～5μmの範囲が好適である。

本発明の積層包装材料のフィルム、シートの製造方法の一例を挙げるならば、表面層、それに隣接する中間層、合計4層以上の場合は他の中間層、および他の表面層を準備し、表面層を構成する樹脂への滑剤添加量を、該表面層に隣接する中間層を構成する樹脂への滑剤添加量より少なくして、好ましくは、表面層樹脂への滑剤を添加をせずに、複数の押出機を使用し、公知のサーキュラーダイ、Tダイを用いて製膜する。

このようにして、得られる積層包装材料は、表面層に隣接する中間層の少なくとも一つに滑剤が含まれており、滑剤は経時的に表面層、および他の層へブリードアウトする。もう一つの表面層を構成する樹脂への滑剤は、添加してもよいが、添加しない方がよい。

予め各層を別々に押出し、ドライラミネーション方法により積層してもよい。製膜されたフィルム、シートに公知のラミネート法を用いて、他樹脂や高分子材料以外の紙層などを貼り合わせてもよい。その場合の積層包装材料の表面は、押出時に構成される層である。

また、フィルム、シートは延伸しても、未延伸であってもよい。熱収縮性多層フィルムの場合は、複数の押出機を使用し、まず共押出未延伸フィルムを押し出し、テンター法やインフレーション法による公知の方法で2軸延伸し製膜される。延伸倍率は縦、横ともに、2～4倍程度が好ましい。所望の熱収縮温度における熱収縮率は、好ましくは縦、横ともに40%以上、さらには50%以上(80°C)である。

また、延伸前あるいは後で、公知の方法により放射線照射されたものであってもよい。放射線照射により延伸配向性や耐熱性、機械的強度などが未照射のものに比べ、さらに改善されたものとなる。放射線照射は、その適度な架橋効果により、延伸製膜性、耐熱性を優れたものにする効果がある。本発明では、 α 線、 β

線、電子線、 γ 線、X線など公知の放射線を使用することができる。照射前後での架橋効果の観点から、電子線や γ 線が好ましく、中でも電子線が成形物を製造する上での取扱性や処理能力の高さなどの点で好都合である。

前述の放射線の照射条件は、目的とする用途に応じて、適宜設定すればよく、一例を挙げるならば、電子線の場合は、加速電圧が150～500キロボルトの範囲（以下「kV」と略記）、照射線量が10～200キログレイ（以下「kGy」と略記）の範囲が好ましく、また、 γ 線の場合は、線量率が0.05～3kGy／時間の範囲が好ましい。

本発明の積層包装材料の少なくとも表面層の動摩擦係数の範囲は、0.05～0.3未満、好ましくは0.10～0.30未満、更に好ましくは0.13～0.25未満であることが望まれる。動摩擦係数が下限より小さい場合は、滑り過ぎによる機械適性不良や実際に包装などの作業に用いる場合のハンドリング性が低下する恐れがある。上限より大きい場合は、滑り不良による機械適性不良が発生し、二次加工時に皺などが発生する恐れがある。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本発明で用いた樹脂材料および物性測定法は、以下の通りである。

1. (使用樹脂材料)

(1) S S C - V L D P E

ダウケミカル社製のアフィニティーFW1650（密度=0.902g/cm³、MFR=3.0g/10min、融点=100°C、以下「SSC-VLDPE-1」と略記）。

ダウケミカル社製のアフィニティーPL1840（密度=0.908g/

cm^3 、MFR = 1. 0 g / 10 min、融点 = 111°C、以下「SSC-VLD PE-2」と略記) を使用した。

(2) VLDPE

出光石油化学社製のモアテックV0398CN(密度 = 0.907 g / cm^3 、MFR = 3.3 g / 10 min、融点 = 119°C、以下「VLDPE-1」と略記) を使用した。

(3) EMAA-I BA樹脂

三井・デュポンポリケミカル社製のエチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル共重合体(EMAA-I BAと略記) ニュクレルAN4217-1C(密度 = 0.94 g / cm^3 、MFR = 2.4 g / 10 min、融点 = 87°C) を使用した。

(4) 接着層樹脂

日本ユニカー社製のEEA樹脂DPDJ-6182K(密度 = 0.94 g / cm^3 、MFR = 1.3 g / 10 min、融点 = 96°C、エチルアクリレート含有量 = 15重量%、以下「EEA」と略記) を使用した。

(5) PVDC

吳羽化学工業社製のPVDC樹脂クレハロンFB-2(塩化ビニリデン含有量 = 82重量%、塩化ビニル含有量 = 18重量%) を使用した。

(6) EVA

三井デュポンポリケミカル社製のEVA樹脂EVAFLEX V-5715(密度 = 0.94 g / cm^3 、MFR = 2.0 g / 10 min、酢酸ビニル含有量 = 19重量%、以下「EVA-1」と略記)、三井デュポンポリケミカル社製のEVA樹脂EVAFLEX V-5714(密度 = 0.94 g / cm^3 、MFR = 2.5 g / 10 min、酢酸ビニル含有量 = 15重量%、以下「EVA-2」と略記) を使用した。

(7) アイオノマー

三井デュポンポリケミカル社製のハイミランAM7930(密度 = 0.94 g

／cm³、MFR=3.1g／10min、融点=90℃、イオン化度=8%、以下「IO-1」と略記)を使用した。

2. (メルトフローレート (MFR))

ASTM D1238に準じて、試料のMFRを測定した。測定温度は190℃とし、測定荷重が2.16kgの場合のMFRを求めた。測定装置は東洋精機製作所製のメルトイインデクサーを使用した。

3. (製造時のダイリップ部への滑剤の付着)

環状ダイを用いてダイ内で溶融接合し溶融筒状体を得る工程で、ダイリップ部の状態を観察した。製造時のダイリップ部への滑剤の付着については、以下の基準で判定した。

○：8時間の運転でダイリップ部への滑剤の付着がほとんど見られない。ダイリップ掃除の必要がなかった。

△：8時間の運転でダイリップ部への滑剤の付着があり、ダイリップ掃除をした。

×：1～4時間の運転でダイリップ部への滑剤の付着が発生し、フィルム・シートの表面に傷が発生した。2～4時間に1回の割合で製造ラインを停止し、ダイのリップ部の掃除が必要であった。得られたフィルム・シートは外観、押出加工性が劣っていた。

4. (物性測定法)

(1) 動摩擦係数

JIS K-7125に準じて試料の機械方向の動摩擦係数の測定を行った。測定装置は東洋精機製作所製の摩擦試験器 (TR型) を用い、相手材料を金属とした。動摩擦係数の値は、数値が大きくなるほど滑り性が悪くなることを意味し、数値が小さくなるほど滑り性が優れることを意味する。

(2) 光沢度 (グロス)

J I S Z - 8 7 4 1 に準じて、試料の光沢度 (グロス ; %) を測定した。測定装置は、日本電色工業社製の曇り度計 N D H - Σ 8 0 を使用した。グロス値は、値が大きくなるほど、光沢が優れることを意味し、値が小さくなるほど、透明性が悪くなること意味する。

(3) 透明性 (ヘイズ)

J I S K - 7 1 0 5 に準じて、試料の曇り度 (ヘイズ ; %) を測定した。光の入射角および反射角は 60° に設定した。測定装置は、日本電色工業社製の曇り度計 N D H - Σ 8 0 を使用した。ヘイズ値は、値が小さくなるほど、透明性が優れることを意味し、数値が大きくなるほど、透明性が悪くなること意味する。

(4) 熱収縮率

高分子材料の機械方向 (縦方向) および機械方向に垂直な方向 (横方向) に 1 0 cm の距離に印を付けた試料を、80°C に調整した熱水に 10 秒間浸漬した後取り出し、直ちに常温の水で冷却した。その後、印を付けた距離を測定し、10 cm からこの測定値を差し引いた値を求め、この値に対する割合を百分率で表示した。1 試料について 5 回試験を行い、平均値で熱水収縮率を表示した。

5. (滑剤の分析)

以下の方法で滑剤を分析できる。

製造したフィルムの表面の滑剤をメタノールで洗浄し、フィルムの所定の層毎に分離する。洗浄した液は後の抽出液と一緒にして分析する。容易に分離可能な場合は各層毎に取り出す。剥離が困難な試料はミクロトーム (日製産業 (株) 製、Reichert-Nissei ULTRACUT N) により、フィルムの所定の深さまで切削する。

得られた切削した試料を粉碎あるいは細断した後、試料 1 ~ 10 g を滑剤は溶かすがフィルムのポリマーは溶かさない抽出溶剤 100 ml を用いて、6 時間以上ソックスレー抽出器で滑剤を抽出する。抽出液と先のメタノール洗浄液と一緒にして濾過後、蒸発濃縮する。

抽出液は、クロロホルム、ジエチルエーテル、アセトン、n-ヘキサンなどから選ばれるが、イオン性の界面活性剤などの抽出には水やメタノールを使用する必要がある。濃縮した試料を、高速液体クロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィーにかけ、予め滑剤を用いて得ておいた検量線により定量する。

滑剤の定性分析は、赤外分光分析法、核磁気共鳴分析法、ラマン分光法、質量分析法のいずれも有効である。

6. (二次加工性)

得られた積層フィルムについて呉羽化学製製袋機B M 3 7型を用いて製袋を行った。製袋機における機械適性に基づいて、二次加工性を以下の基準で判定した。

○：8時間の連続運転中、製袋された袋が滑らかに次の工程へ送られ、製袋時に袋に皺の発生がなかった。

×：製袋された袋が製袋機のシール部付近に引っかかり、連続運転が困難であった。

(実施例 1)

塩化ビニリデン・塩化ビニル共重合体 (P V D C) 、線状超低密度ポリエチレン (S S C - V L D P E - 1) 、エルカ酸アミドを 0. 1 重量% 混合したエチレン・酢酸ビニル共重合体 (E V A - 1) 、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (E V A - 2) 、エチレン・エチルアクリレート共重合体 (E E A) 、及びアイオノマー樹脂 (I O - 1) を 6 台の押出機で別々に押出し、溶融された各重合体を共押出環状ダイに導入し、ここで、最外層より最内層へ順に (S S C - V L D P E - 1) / (E V A - 1) / (E E A) / (P V D C) / (E E A) / (E V A - 2) / (I O - 1) の順に溶融接合し、ダイ内で 7 層として共押出した。ダイ出口部での溶融筒状体の樹脂温度は 200 °C であった。該溶融筒状体は、10 ~ 20 °C の冷水シャワーリングによって冷却し、扁平幅 138 mm、厚さ 558 μm の扁平筒状体とした。該扁平筒状体を加速電圧 300 kV の電子線照射装置中で電子

線照射して 80 kGy の照射線量を与えた。次に 82°C の熱水槽を通過させ、10°C の風でエアリングを用いて冷却しながらインフレーション法で縦方向に 3.1 倍、横方向に 3.0 倍に同時二軸延伸した。得られた二軸延伸フィルムの折り幅は 416 mm で、厚さは 60 μm であった。フィルムの巻き取り機でのデンプン（澱粉）整粒パウダー（粉）（ニッカ株式会社製 AS-100S）をフィルムの表面層に、散布量を 45 mg/m² とし散布した。ロール状に巻き取ったフィルムを室温で保管した。得られたフィルムの製造 2 週間後の滑り性および透明性、光沢は良好であった。フィルムの評価結果を表 1 に示した。

（実施例 2）

実施例 1 の (EVA-1) に対するエルカ酸アミド混合量を 0.2 重量% とし、帯電防止剤（第 1 工業製薬（株）社製、レジスタッフ PE-139、化学名：ステアリン酸モノおよびジグリセライドホウ酸エステル）を 0.2 重量% 添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして二軸延伸フィルムを製造した。得られたフィルムの製造 2 週間後の滑り性および透明性、光沢は良好であった。フィルムの評価結果を表 1 に示した。

（実施例 3）

実施例 1 の (EVA-1) の代わりに、エルカ酸アミドを 0.75 重量% 混合した (EMAA-IBA) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして二軸延伸フィルムを製造した。得られたフィルムの製造 2 週間後の滑り性および透明性、光沢は良好であった。フィルムの評価結果を表 1 に示した。

（実施例 4）

実施例 3 の (EMAA-IBA) に対するエルカ酸アミド混合量を 1.0 重量% としたこと以外は、実施例 3 と同様にして二軸延伸フィルムを製造した。得られたフィルムの製造 2 週間後の滑り性および透明性、光沢は良好であった。フィ

ルムの評価結果を表1に示した。

(実施例5)

実施例3の(I O-1)の代わりに直鎖状超低密度ポリエチレン(V L D P E-1)を、およびにE V A-2の代りにエルカ酸アミドを0.75重量%混合した(E M A A-I B A)を用いたこと以外は、実施例3と同様にして二軸延伸フィルムを製造した。得られたフィルムの製造2週間後の滑り性および透明性、光沢は良好であった。フィルムの評価結果を表1に示した。

(以下、この頁は余白。)

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
構成	第1層 (3 μm) (第1表面層)	SVL-1 ^{*1}				
	第2層 (2.2 μm)	EVA-1 ^{*2}	EVA-1 ^{*3}	EVA-1 ^{*4}	EVA-2 ^{*5}	EVA-1 ^{*4}
	第3層 (1.5 μm)	EEA	EEA	EEA	EEA	EEA
	第4層 (7 μm)	PVDC	PVDC	PVDC	PVDC	PVDC
	第5層 (1.5 μm)	EEA	EEA	EEA	EEA	EEA
	第6層 (1.5 μm)	EVA-2	EVA-2	EVA-2	EVA-2	EVA-1 ^{*4}
	第7層 (1.0 μm) (第2表面層)	IO-1	IO-1	IO-1	IO-1	VL-1 ^{*6}
外表面への澱粉整粒粉散布量 (mg/m ²)		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
第2層滑剤添加量 (wt %)		0.1	0.2	0.75	1.0	0.75
表面層(第1層)滑剤添加量 (wt %)		0	0	0	0	0
ダイリップ部への滑剤の付着		○	○	○	○	○
光沢 (グロス%) ロール表層部 MD/TD		128/126	129/127	133/130	133/129	129/126
熱収縮率 (MD/TD%)		52/53	51/52	50/51	51/52	44/43
透明性 (ハイズ%)		2.1	2.1	2.2	2.2	2.1
第1表面層動摩擦係数		0.20	0.18	0.19	0.16	0.20
二次加工性		○	○	○	○	○

SVL-1^{*1} : SSC-VLDPE-1EVA-1^{*2} : エルカ酸アミド0.1重量%添加EVA-1EVA-1^{*3} : エルカ酸アミド0.2重量%添加EVA-1EVA-1^{*4} : エルカ酸アミド0.75重量%添加EMAA-IBAEVA-2^{*5} : エルカ酸アミド1.0重量%添加EMAA-IBAVL-1^{*6} : VLDPE-1

(実施例 6)

実施例 1 の (SSC-VLDPE-1) の代わりに、直鎖状超低密度ポリエチレン (SSC-VLDPE-2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして二軸延伸フィルムを製造した。得られたフィルムの製造 2 週間後の滑り性および透明性、光沢は良好であった。フィルムの評価結果を表 2 に示した。

(実施例 7)

実施例 1 の (SSC-VLDPE-1) の代わりに、直鎖状超低密度ポリエチレン (VLDPE-1) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして二軸延伸フィルムを製造した。得られたフィルムの製造 2 週間後の滑り性および透明性、光沢は良好であった。フィルムの評価結果を表 2 に示した。

(実施例 8)

実施例 1 の (EVA-1) の代わりに、N-オレイルパルミチン酸アミドを 0.5 重量% とアラキジン酸アミド／ベヘン酸アミド混合物を 0.25 重量% 混合したアイオノマー樹脂 (IO-1) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして二軸延伸フィルムを製造した。得られたフィルムの製造 2 週間後の滑り性および透明性、光沢は良好であった。フィルムの評価結果を表 2 に示した。

(実施例 9)

実施例 2 の (SSC-VLDPE-1) にエルカ酸アミド 0.05 重量% 添加したこと以外は、実施例 2 と同様にして二軸延伸フィルムを製造した。得られたフィルムの製造 2 週間後の滑り性および透明性、光沢は良好であった。フィルムの評価結果を表 2 に示した。

表 2

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
層構成	第 1 層 (3 μ m) (第 1 表面層)	S VL - 2 * ⁷	VL - 1 * ⁶	S VL - 1 * ¹	S VL - 1 * ⁹
	第 2 層 (2.2 μ m)	E VA - 1 * ²	E VA - 1 * ²	1 O - 1 * ⁸	E VA - 1 * ³
	第 3 層 (1.5 μ m)	E EA	E EA	E EA	E EA
	第 4 層 (7 μ m)	P V D C	P V D C	P V D C	P V D C
	第 5 層 (1.5 μ m)	E EA	E EA	E EA	E EA
	第 6 層 (1.5 μ m)	E VA - 2			
	第 7 層 (1.0 μ m) (第 2 表面層)	1 O - 1	1 O - 1	1 O - 1	1 O - 1
外表面への澱粉整粒粉散布量 (mg/m ²)		4.5	4.5	4.5	4.5
第 2 層滑剤添加量 (wt %)		0.1	0.1	0.75	0.2
表面層滑剤含有量 (wt %)		0	0	0	0.05
ダイリップ部への滑剤の付着		○	○	○	△
光沢 (グロス %)		133/126	127/127	129/124	126/127
熱収縮率 (MD/TD %)		50/52	51/52	52/54	51/52
透明性 (ヘイズ %)		2.5	2.8	2.9	2.7
第 1 表面層動摩擦係数		0.21	0.16	0.17	0.15
二次加工性		○	○	○	○

VL - 1 *⁶ : VLDPE - 1S VL - 2 *⁷ : SSC - VLDPE - 21 O - 1 *⁸ : 1 O - 1 に N - オレイルバルミチン酸アミド 0.25 重量 % を混合添加

/ベヘン酸アミド 0.25 重量 % を混合添加

S VL - 1 *⁹ : SSC - VLDPE - 1 に エルカ酸アミド 0.05 重量 % 添加

(比較例 1)

実施例 1 の (EVA-1) に対し、滑剤を添加しないこと以外は実施例 1 と同様にして二軸延伸フィルムを製造した。得られたフィルムの製造 2 週間後の滑り性は不足しており、二次加工の際に製品にシワが発生した。フィルムの評価結果を表 3 に示した。

(比較例 2)

比較例 1 のデンプン整粒パウダーの散布量を 180 mg/m^2 としたこと以外は比較例 1 と同様にして二軸延伸フィルムを製造した。得られたフィルムの滑り性は充分であったが、ロール状に巻き付けておいたフィルムの透明性、光沢は、デンプン整粒パウダーのフィルム表面への食い込みにより劣っていた。フィルムの評価結果を表 3 に示した。

(比較例 3)

比較例 1 の (SSC-VLDPE-1) の代わりに、エルカ酸アミドを 0.2 重量% 添加した直鎖状超低密度ポリエチレン (VLDPE-1) を用いたこと以外は比較例 1 と同様にして二軸延伸フィルムを製造した。得られたフィルムの滑り性は充分であったが、製造中にダイリップ部分にエルカ酸アミドが付着し、得られたフィルムの透明性、光沢が経時的に悪化した。フィルムの評価結果を表 3 に示した。

表3

		比較例1	比較例2	比較例3
層構成	第1層 (3 μm) (第1表面層)	SVL-1 ^{*1}	SVL-1 ^{*1}	VL-1 ^{*10}
	第2層 (22 μm)	EVA-1	EVA-1	EVA-1
	第3層 (1.5 μm)	EEA	EEA	EEA
	第4層 (7 μm)	PVDC	PVDC	PVDC
	第5層 (1.5 μm)	EEA	EEA	EEA
	第6層 (15 μm)	EVA-2	EVA-2	EVA-2
	第7層 (10 μm) (第2表面層)	IO-1	IO-1	IO-1
外表面への澱粉整粒粉散布量 (mg/m ²)		45	180	45
第2層滑剤添加量 (wt %)		0	0	0
表面層滑剤含有量 (wt %)		0	0	0.2
ダイリップ部への滑剤の付着		×	○	×
光沢 (グロス%) ロール表層部 MD/TD		126/124	113/109	ND
熱収縮率 (MD/TD%)		51/52	50/51	50/52
透明性 (ヘイズ%)		2.0	4.1	ND
第1表面層動摩擦係数		0.3	0.18	0.18
二次加工性		○	○	○

SVL-1^{*1} : SSC-VLDPE-1VL-1^{*10} : VLDPE-1にエルカ酸アミド0.2重量%添加

ND : 測定せず

産業上の利用可能性

以上の実施例により示されたように、本発明によれば、表面層に隣接する中間層に表面層より多く滑剤を添加することにより製造時のダイリップへの付着の減少で代表される製造性を維持し、フィルム製造後はフィルム表面層の滑り性や押出加工性が改善され、優れた透明性および光沢を有する積層包装材料を提供できる。

本発明の積層包装材料は、食品の包装材料として使用することができ、特に、生肉、ハム、ソーセージあるいは各種食肉などの食品包装用に最適である。袋状あるいは筒状など、目的とする包装にあわせて、好適な形態として使用することができる。

請求の範囲

1. 表面層、表面層に隣接する中間層、および他の表面層の少なくとも3層の高分子材料からなる積層包装材料において、表面層に隣接する中間層に滑剤を含み、中間層の少なくとも一つはガスバリヤ性を有する層であり、両表面層の滑剤の総添加量が、それに隣接する中間層の滑剤の総添加量より少ないことを特徴とする積層包装材料。
2. 中間層が表面層に隣接する中間層およびガスバリヤ性を有する中間層である少なくとも4層であることを特徴とする請求項1記載の積層包装材料。
3. 表面層の厚みが表面層に隣接する中間層の厚みより小さいことを特徴とする請求項2記載の積層包装材料。
4. 表面層に隣接する中間層が、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アルキル炭素数が1～4のエチレン・アルキルアクリレート共重合体、密度0.900 g/cm³未満のメタロセン触媒系ポリエチレン、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸・不飽和脂肪族カルボン酸共重合体、アイオノマー樹脂の群から選ばれた少なくとも1種の樹脂からなることを特徴とする請求項2記載の積層包装材料。
5. 表面層、表面層に隣接する中間層、および他の表面層の少なくとも3層の高分子材料からなる積層包装材料において、表面層に隣接する中間層に滑剤を含み、少なくとも一つの表面層がメタロセン触媒系ポリエチレンからなる層であることを特徴とする積層包装材料。
6. さらに、ガスバリヤ性を有する中間層を含むことを特徴とする請求項5記載の積層包装材料。
7. 熱収縮性であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の積層包装材料。
8. 表面層、表面層に隣接する中間層、およびガスバリヤ性を有する中間層、ならびに他の表面層の少なくとも4層の高分子材料からなる積層包装材料の

製造方法において、表面層に隣接する中間層に滑剤を含み、両表面層に滑剤を添加しないか、あるいは両表面層の滑剤の総添加量を、該両表面層に隣接する中間層の滑剤の総添加量より少なく設定することを特徴とする積層包装材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B32B27/18, 27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B32B1/00-35/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-99526, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 15 April, 1997 (15. 04. 97), Claims 1, 11, 12 ; Par. Nos. [0018], [0019], [0025], [0028] & EP, 756931, A	1-8
Y	JP, 6-928, A (Tonen Chemical Corp.), 11 January, 1994 (11. 01. 94), Claim 1 ; Par. Nos. [0017] to [0019], [0033], [0034] ; Table 1 ; Example 3 (Family: none)	1-8
A	JP, 2-125734, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 May, 1990 (14. 05. 90), All references (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
24 March, 1999 (24. 03. 99)Date of mailing of the international search report
6 April, 1999 (06. 04. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. B32B 27/18, 27/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. B32B 1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926 - 1996 年
日本国公開実用新案公報 1971 - 1999 年
日本国実用新案登録公報 1996 - 1999 年
日本国登録実用新案公報 1994 - 1999 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-99526, A (呉羽化学工業株式会社), 15. 4 月, 1997 (15. 04. 97), 【請求項1】 , 【請求項1 1】 , 【請求項12】 , 【0018】 , 【0019】 , 【002 5】 , 【0028】 & EP, 756931, A	1-8
Y	JP, 6-928, A (東燃化学株式会社), 11. 1月, 199 4 (11. 01. 94), 【請求項1】 , 【0017】 - 【001 9】 , 【0033】 - 【0034】 , 第1表実施例3 (ファミリー なし)	1-8
A	JP, 2-125734, A (住友化学工業株式会社), 14. 5 月, 1990 (14. 05. 90), 全文献 (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 03. 99

国際調査報告の発送日

06.04.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野村 康秀

4F 9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3431